

## KDP-clove oil 分散系の電気光学効果

北川 秀雅・女川 博義・宮下 和雄

## Electro-optical Effect in KDP-Clove oil Disperse System

Hidemasa KITAGAWA・Hiroyoshi ONNAGAWA・Kazuo MIYASITA

Electro-optical effect of the disperse system -fine grains of an anisotropic crystal and an isotropic liquid has been observed. The disperse phase and the disperse medium are powdered KDP crystals and clove oil, respectively. Effects of the electrohydrodynamic flow, the field induced orientation of grains and the grain-concentration have been observed. The former two phenomena are similar to what occur in nematic liquid crystals, but the latter is not so. The grain concentration is dominant in the electro-optical effect, and its mechanism has been discussed.

## 1. 緒 言

ネマチック液晶の光散乱機構は、電界による分子配向の変化によるものであるが、いまだその詳細については不明な点が多くまた、現在の材料では寿命、応答時間等にも多くの問題が残されている。我々は、液晶の問題点を解明する意味も含めて、液晶のもつ複屈折性と流動性の2つの性質を異方性微粒結晶と等方性液体にそれぞれ受け持たせ、その分散液の電気光学現象を観測した。等方性の液体はその屈折率が結晶の $n_o$  又は $n_e$  のどちらかの値に等しく選ぶ。電界による微結晶の配向変化があればそれにとまって屈折率が変化し、光の反射及び透過強度の変化が期待できる。

## 2. 実験方法

結晶には、透明で複屈折性の強いものを選ぶ。ここではKDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) を使用する。比重  $2.238^{1)} n_o = 1.52932$   $n_e = 1.48432(3650.146 \text{ \AA})^{2)}$ 。液体には液浸法で使う clove oil (ちょうじ油) で屈折率 $1.530^{3)}$  のものを用いた。KDPを乳鉢にて細粉化し、 $0.01 \mu \sim$  数 $\mu$  の powder にする。clove oil に十分の量の KDP powder を混入し、超

音波によって分散させる。このサンプルをガラス板にネサコーティングした透明電極の間にはさみ、サンドウィッチセルを作る。この際スペーサーとして $50 \mu$  のマイラを使用した。

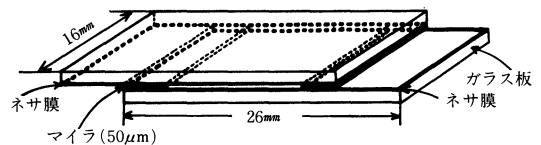


図-1 セルの構成

顕微鏡観察及び測定は、全てクロスニコル状態において行なった。

## 3. 実験結果と考察

## 3-1 直流電圧を印加した場合

直流電圧を印加した時と交流電圧を印加した時ではその結晶の挙動は大きく異なる。直流電圧を印加してもセル全体の透過光強度はほとんど変化しない。しかし結晶には動きがあり、次のように類別することができる。①配向を変えるもの②電極に吸引されるもの③激しく回転運動しているもの④全く動かな

いもの。このうち①と②は一定時間が経過すると静止する。③は常時起っている運動である。

#### ①配向を変える結晶

この配向の変化は数V～40Vまでの間に起り、質点は静止した状態で配向のみを変える。これは比較的大きな結晶に顕著である。結晶の誘電率異方性による分極が電界の方向にそろうことによって起ると考えられる。電圧を除去してやると、ゆっくりと配向が、電圧印加以前の状態に戻っていくのが観察される。光学的に異方な物質の配向の変化は光の透過、散乱に大きく寄与するのが普通である。本実験でも、1つの結晶だけを見た場合、確かに配向の変化によって光を透過したり散乱したりするが、ある結晶が配向の変化によって光を散乱する様になると別の結晶は透過するという様に全体として見た場合平均的な透過、散乱はほとんど変化しない。従って配向の変化によるセル全体の透過光強度の変化は表われてこない。

#### ②電極に吸引されてくるもの

10～40Vの間で、細かい結晶がゆっくり電極に向かって移動するのが観察される。電圧の極性をすみやかに反転してやると、再び反対方向に移動する。この現象は、結晶のうちでも何らかの形でチャージを持ったものが電界によって電極に吸引されてくるものと考えられる。この電気泳動の結果、セル中心部より両電極付近により多くの結晶が集まって来ることになるが、この電気泳動に関係するのは小さい結晶が主で、又、小量であることから、光透過度に大きく影響していない。

#### ③激しく回転運動しているもの

この運動は液体の乱流による回転運動と考えられ液晶でいうDSM<sup>4)</sup>に相当するものと考えられる。この運動によってかなりの光散乱は期待できるが、この場合乱流が極めて部分的にしか発生せず全体の透過度を変えるに至らなかった。

#### ④常に静止している結晶

電圧(直流)を印加することによって何らかの変化を起す結晶は上記の3種の動きをするが、多くの結晶は静止している。この静止した結晶には、電極に固着してしまっているものもあり、又、固着してはいないのに、外部電界の影響を何ら受けない結晶もある。この結晶はイオン流(乱流)による影響は

考えられるが、分極の方向が電界の方向と一致する様な配向状態となっているため、電界が加わると、さらに安定する方向の力が加わって動きにくくしているものと思われる。

#### 3-2 交流電圧を印加した場合

次に交流電圧を印加した場合であるが、印加電圧及び、その周波数によって、結晶の運動や全体の様子が様々であり、透過度の変化も観察される。こうした動きは、直流印加の場合と比較して、大きく異なっており、はるかに活発である。

##### 3-2-1 結晶の配向パターン及び結晶の挙動

クロスニコル状態での偏光顕微鏡下の配向パターンを写真1-(a)～(g)に示す。(a)は電圧を印加する前のパターンである。5Hz(sin)で電圧を徐々に上

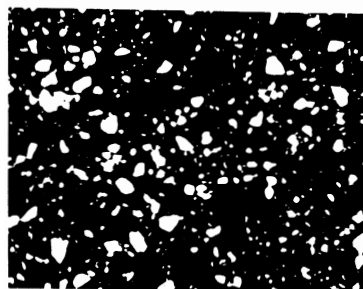


写真1 (a)  
電圧印加前



写真1 (b)  
5 Hz  
40Vrms

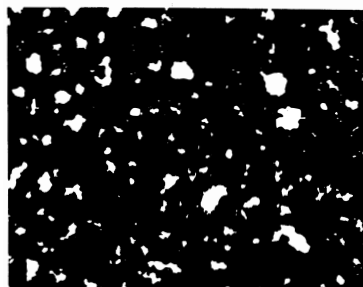


写真1 (c)  
100Hz  
35Vrms

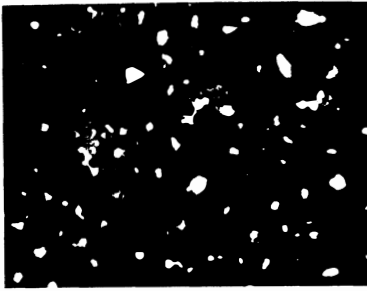


写真1 (d)  
100Hz  
90Vrms

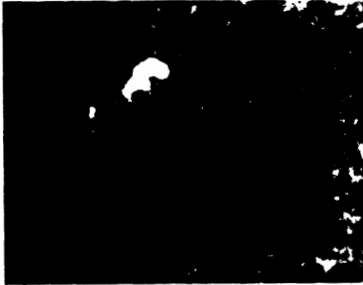


写真1 (e)  
100Hz  
140Vrms

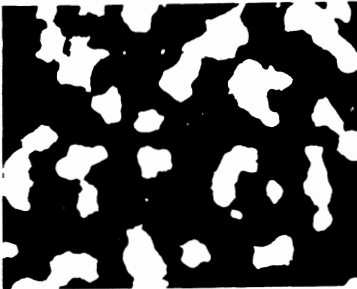


写真1 (f)  
5 KHz  
120Vrms

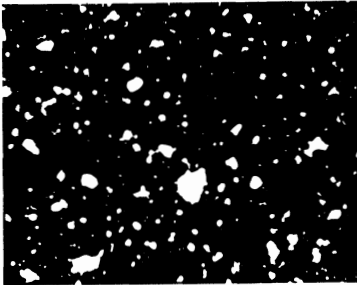


写真1 (g)  
100Hz 140Vrms  
を除いた直後

げて行くと、結晶が細かく動き出し、40V前後で結晶が細かい不規則運動をしながら突然、網状のパターンを作るようになる。(写真1 (b))。さらに電圧を増すと70～80Vで網状パターンがとぎれ始め、90Vで乱流状態となる。この状態は写真1 (e)と全く同様の状態である。これ以上に電圧を加えても変化が見られない。周波数を上げて同様の観察を行うと、50～60Hzまで網状パターンは観察される。80Hz～100

Hzになると網状パターンは観察されず、粒状の結晶集団が多数できる様になる。(写真1 (c))。100Hz 90Vになると、一部に乱流が生じて粒状集団と乱流が同時に存在する。(写真1 (d))。100Vではほぼ全体が乱流状態となり、写真1 (e)と同様のパターンとなる。1 KHz近くまで乱流が存在し、2～3 KHzになると乱流が生じなくなり、写真1 (f)の様な大きな塊状集団が現われる。これらのパターンは、電圧を瞬時に取り除くことによって5秒前後固定しておくことができる。この後は時間と共にゆっくりと結晶が拡散して行き、十分な時間の後には写真1 (a)の状態となる。それぞれのパターンを、すみやかに初期の分散状態に戻すためには、一度乱流状態にした後に電圧を除いてやれば良く、電圧を除いた直後には写真1 (g)の様な状態となっている。この状態は分散が十分になされているが、平衡状態ではなく、3～5分で写真1 (a)の平衡状態に戻る。

### 3-2-2 セルに交流電圧を印加した時の透過光応答波形

セルに正弦波50Vrms 10Hzの交流電圧を印加した時の透過光を光電子増倍管で受け、この応答波形と電圧波形を2現像シンクロスコープで見たものが写真2である。

### 3-2-3 光透過度の電圧特性 (図2)

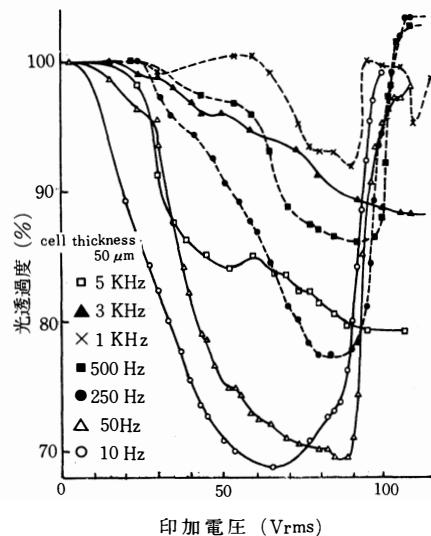


図-2 光透過度の電圧特性

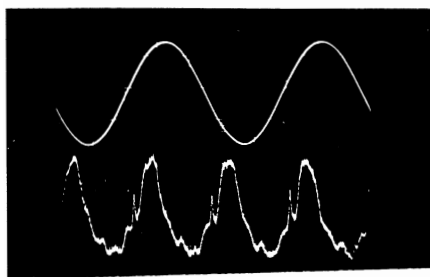


写真-2 正弦波電圧印加時の光応答波形

上：入力電圧波形 10Hz 150Vrms

(50V/cm 20msec/cm)

下：光応答波形

(50mV/cm 20msec/cm)

供給電圧0Vの時の透過光強度を100%にとった。1 KHzまでは20V~70Vに極小値を持つ曲線となっている。この電圧増加に伴った光透過度の減少する領域は乱流が生じていない領域で、電圧を増すと光透過度が減少するのは、結晶が集団を形成するために結晶の重なりが生じ、実効的な光散乱面積が減少するためと考えられる。極小値をすぎるとカーブは急激に上昇している。すなわち、この上昇点が乱流の起る threshold 電圧と考えられ、顕微鏡観察と一致する。1 KHzより高い周波数になると乱流は生じなくなり、結晶集団が形成され、曲線は単調減少となって 100V前後で一定する。

### 3-2-4 光透過度の周波数特性

乱流の threshold 電圧以上の電圧 (150Vrms) と threshold より低い電圧 (20Vrms) の光透過度の周波数特性を図3に示す。この特性曲線から3つの領域が考えられる。すなわち、200Hz以下と 200Hz~1 KHz、1 KHz以上の3つの領域である。150Vrms 曲線においては200Hz以上では完全な乱流状態となっており、光が激しく散乱されていると考えられ、200 Hz~1 KHzの領域では乱流が次第に弱くなり、1 KHz以上ではほとんど乱流が起らなくなり、結晶集団が形成される。こうして光透過度が減少して行き、1 KHzで結晶集団の光透過度となるものと考えられる。20Vrms曲線においては200Hz以下ではfluid flowによって結晶の集団化現象が促進され、実効光散乱面積が fluid flow の起っていない時より小さい。これが200Hz~1 KHzでは fluid flow が弱くなり、1 KHzで fluid flow が消えて、結晶集団による光散乱となり、光透過度が増加して150Vrmsの

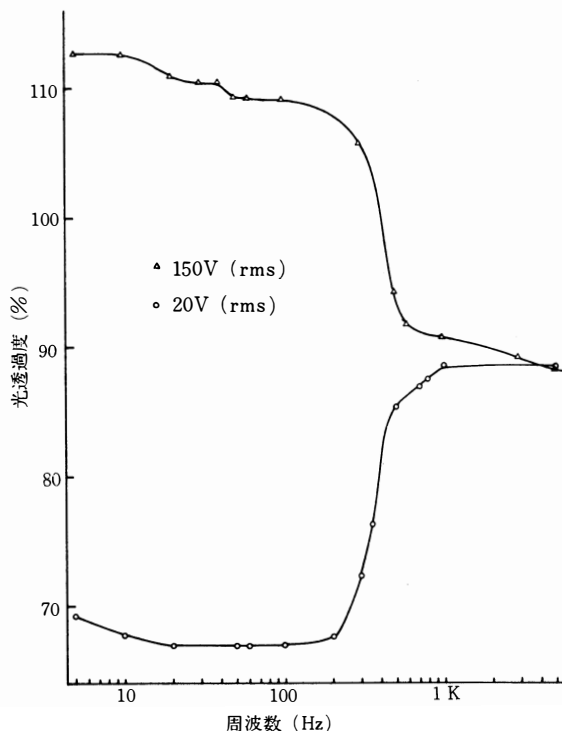


図-3 光透過度の周波数特性

曲線と一致するものと考えられる。

### 網状パターン及び結晶集団に関する考察

網状パターン及び結晶集団ができる原因として次の2つを考えている。

①イオン流による fluid flow が原因となる

②結晶間引力

①電圧が十分低い所で fluid flow が起っている場合は図4の様に対流となっていると考えられ、結晶が対流の“渦”の中心に集中すると考えることができる。こうして集中した結晶が帯状となり、fluid flowの部分に結晶のない黒く見える部分となっている。電圧が高い場合には turbulent flow (乱流状態) となって結晶集団を形成できなくなると考えられる。

②結晶間引力による結晶集団形成が原因となる場合すなわち、まず網状パターンの生ずる threshold 電圧より低い電圧において、わずかに fluid flow が起っているとする。すると結晶の分散は若干乱され、fluid flow の起っている部分は結晶密度が小さくなる。極端な場合を考えると図-5のようになる。

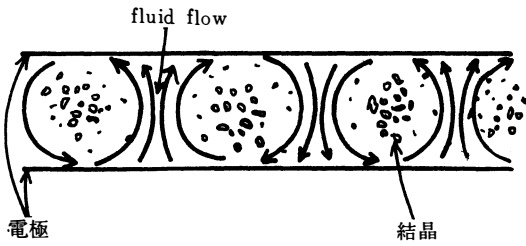


図-4 網状パターンがfluid flowに起因する場合

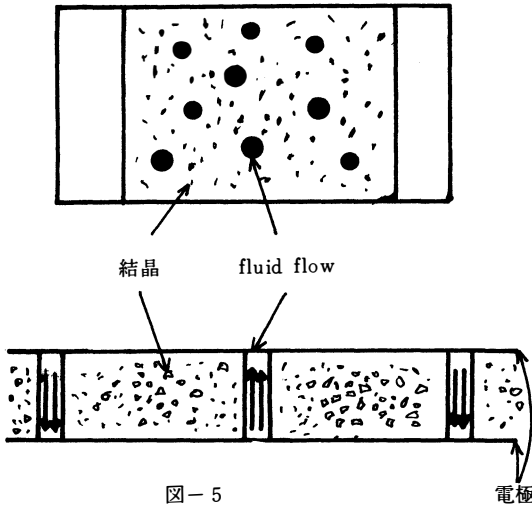


図-5

あるいはfluid flowが無くても、最初から結晶密度が不均一であるとする。今、この結晶密度が小さくなっている部分の境界近くの2つの結晶に着目してみよう。(図-6)

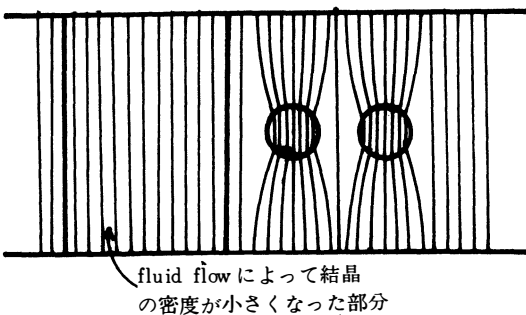


図-6 fluid flow 近くの電束の様子

結晶の透電率を $\epsilon_2$ 、液体の透電率を $\epsilon_1$ とする。もし、 $\epsilon_1 < \epsilon_2$  ならここに生ずる電束は図のようになるはずである。2つの結晶が十分接近していると、電束の

結晶への集中のため、両結晶にはさまれた部分はそうでない部分に比して電束密度が小さい。簡単のため、2結晶が電極に平行に並んでいるとすると、結晶内、外の電束密度の違いによって、結晶には電極に平行方向となる全ての方向に引っぱる力が働くことになる。簡単に近似的な力を考える。(図-7)

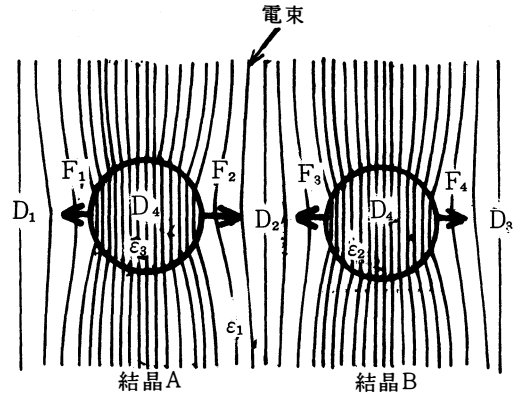


図-7 fluid flow 近くにある2結晶 付近の電束の様子

$$F_1 = \frac{1}{2} \frac{1}{\epsilon_2} D_1^2 - \frac{1}{2} \frac{1}{\epsilon_1} D_1^2$$

$$F_2 = \frac{1}{2} \frac{1}{\epsilon_2} D_2^2 - \frac{1}{2} \frac{1}{\epsilon_1} D_2^2$$

$$F_3 = \frac{1}{2} \frac{1}{\epsilon_2} D_3^2 - \frac{1}{2} \frac{1}{\epsilon_1} D_3^2$$

$$F_4 = \frac{1}{2} \frac{1}{\epsilon_2} D_4^2 - \frac{1}{2} \frac{1}{\epsilon_1} D_4^2$$

従って結晶Aの質点に働く力は

$$F_1 - F_2 = \frac{1}{2} \frac{1}{\epsilon_1} (D_2^2 - D_1^2)$$

結晶Bの質点に働く力は

$$F_3 - F_4 = \frac{1}{2} \frac{1}{\epsilon_1} (D_3^2 - D_2^2)$$

これから $D_1 > D_2$ 、 $D_3 > D_2$ なら引力が働くことになり、互いに接近して行く。これを2つのfluid flowにはさまれた部分を考え、この両端に位置する結晶に働く力を考えるとこの部分の結晶は集団を形成する方向に移動すると考えられる。網状パターンは①と②の原因が重なって起るものと考えられる。さらに電圧を上げると結晶同志がさらに接近して網状パターンがとぎれ、結晶集団ができる。それ以上の電圧では乱流状態となる。乱流が起らない程の高い周波数(1 KHz以上)になると乱流は生ぜず、高い電圧でも

結晶集団は観察される。直流を印加した場合にはこの現象がほとんど観察されないが、この原因の一つとして直流では分極がかなり大きく、又、帯電結晶の電極吸着によって実効的な内部の電界が非常に弱くなっていることが考えられる。

#### 4. 結 言

液晶では見られない結晶集団形成現象が観察された一方、液晶に見られるDSMや電界効果と同様の現象が観察された。この液晶と共通な現象をさらにくわしく解析することによって、現在改善を迫られている液晶の応答時間に関する示唆が得られるものと考えられる。

#### 参 考 文 献

- 1) 理化学辞典 (第3版), 岩波書店1441
- 2) 結晶光学ハンドブック, 共立出版1291
- 3) 光学技術ハンドブック, 朝倉書店 275
- 4) G. H. Heilmeyer ; Proc. IEEE, 56 ('68) 1162

受付 昭和48年11月2日